

10

D 3

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1583 93

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 87/14
C 07 C 85/02
C 07 C 87/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2294 745 (22) 24.04.81 (44) 12.01.83

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA 3; DD;
(72) VOIGT, DIETRICH, DR. DIPL.-CHEM.; HAACK, HORST, DR. DIPL.-CHEM.;
STOSS, WERNER, DR. DIPL.-CHEM.; BARTOSCH, IMRICH, DIPL.-ING.; DD;
WERNER, WILFRIED; DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", FOIP, 4220 LEUNA 3

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHYLENPOLYAMINEN

(57) Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen durch Umsetzung von Monoethanolamin in Gegenwart von Piperazin, Ethylendiamin und gegebenenfalls Wasser mit Ammoniak an einem Hydrierkatalysator im Temperaturbereich von 433 bis 493 K bei 12 bis 20 MPa. Bei Monoethanolumsätzen zwischen 60 und 80% werden Ausbeuten an Diethylentriamin und Triethyltetramin erreicht, die höher liegen als die Ausbeute an Ethylendiamin.

EPO-D 3 1

14.12.2007



VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, den 7. 4. 1981

IP 8131

Titel der Erfindung:

Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen

Anwendungsgebiet:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen aus Monoethanolamin (MEA) und Ammoniak (NH_3).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Polyethylenpolyamine, vor allem Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA) und Tetraethylenpentamin (TEPA) sind wertvolle Zwischenprodukte für zahlreiche Anwendungsgebiete. Es ist bekannt, diese Polyethylenpolyamine neben Ethylendiamin (EDA) aus Ethylendichlorid (EDC) und Ammoniak herzustellen. Neben der Notwendigkeit eines sehr hohen Ammoniaküberschusses und einem sehr hohen Energiebedarf zur Aufarbeitung der wäßrigen Reaktionsprodukte ist mit diesem Prozeß ein beträchtlicher Zwangsanfall von Natriumchlorid, Vinylchlorid und Abwasser verbunden, deren Beseitigung erhebliche Investitionen und Kosten erfordert, teilweise aber wegen der Umweltbelastung unmöglich ist. (Ullmann: Enzykl. techn. Chemie, 4. Auflage,

Bd. 7, S. 374 ff.; Kirk-Othmer: Encycl. Chem. Technol.,
3. Bd., 1979, Bd. 7, S. 580 - 602).

Von den weiteren bekannten Synthesewegen zu Di- und Polyethylenpolyaminen wurde nur die Aminierung von MEA zu einem technisch nutzbaren Herstellungsverfahren ausgearbeitet. Die Umsetzung von MEA mit NH_3 in Gegenwart von Wasserstoff an einem Hydrierkatalysator liefert bei einem MEA-Umsatz von ca. 50 % und NH_3 /MEA-Verhältnissen von ≥ 10 (Mol) die Produkte EDA und Polyethylenpolyamine bzw. Piperazin und Polyethylenpolyamine in Relationen von 10 - 20 : 1 bzw. 1 - 12 : 1 (DE-AS 1 667 193, DE-OS 1 953 263, DE-OS 1 950 604, US-PS 3 766 184). Der Anfall an Polyethylenpolyaminen bei dieser Synthese wird teilweise nur summarisch als Destillationsrückstand, der nicht destillierbar ist, ausgewiesen. Diese Verfahren haben also den Nachteil, daß die Ausbeute an Polyethylenpolyaminen gegenüber denen an EDA und Piperazin sehr gering ist und nicht dem Bedarf entspricht.

Es sind auch Verfahren beschrieben worden, mit denen höhere Ausbeuten an Polyethylenpolyaminen erhalten werden sollen. Beispielsweise soll MEA mit EDA umgesetzt werden (DE-OS 2 624 103, DE-OS 2 624 109, US-PS 3 714 259), ebenso EDA mit Ethylenglykol (DE-OS 2 624 135) bzw. mit Ethylenoxid (DE-OS 2 652 148) und Gemische von Mono- und Diethanolamin mit Ammoniak (DE-AS 1 172 268, US-PS 3 270 059). Außerdem wird noch eine Transaminierung von EDA selbst zu Polyethylenpolyaminen (DE-OS 2 439 275) beschrieben. Die gemeinsamen Nachteile dieser Verfahren sind die vorherige Bereitstellung von EDA, die Einschränkung des Umsatzes der Ausgangsprodukte auf ca. 30 %, eine beträchtliche Bildung von Piperazin und seiner Derivate sowie nicht sehr hohe Ausbeuten an Polyethylenpolyaminen.

Ferner ist es bekannt, die Aminierung von MEA unter drastischen Bedingungen, also hohen Reaktionstemperaturen und niedrigen Ammoniaküberschüssen, durchzuführen (DE-AS 1 170 960). Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß bis zu 50 % des MEA zu Piperazin und seinen Abkömmlingen umgesetzt werden. Da es außerdem für Piperazin nur beschränkte Verwendungsmöglichkeiten gibt, ist der erreichte Gewinn bei Verhältnis EDA zu Polyethylenpolyaminen von 2 : 1 (Massetteile) nicht verwertbar.

Weiterhin ist es bekannt, das bei der Aminierungsreaktion anfallende und nur unvollständig verwertbare Piperazin in die Aminierungsreaktion zurückzuführen (DE-AS 1 543 377; Kohn: Chem. Engng. 85 (7), 1978, 90). Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß sich durch die Recyclisierung die Ausbeute an Polyethylenpolyaminen verringert und nur mit einem sehr niedrigen MEA-Umsatz gearbeitet werden kann. Da außerdem mit sehr hohem Energiebedarf in der Gasphase aminiert werden muß, bleibt das Verhältnis von EDA bzw. Piperazin und seinen Abkömmlingen zu den Polyethylenpolyaminen durch die Rückführung des Piperazins unbeeinflusst und sehr niedrig.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, die Umsetzung von MEA mit Ammoniak so zu gestalten, daß das Verhältnis zwischen dem dabei gebildeten EDA und den Polyethylenpolyaminen den Anforderungen der Verbraucher entspricht und die Polyethylenpolyamine in einem kontinuierlichen Verfahren rationell und effektiv hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Es bestand somit die Aufgabe, die Umsetzung von MEA mit Ammoniak unter solchen Reaktionsbedingungen durchzuführen, daß diese Reaktion kontinuierlich in der Flüssigphase abläuft und im Verhältnis zum EDA hohe Ausbeuten an Polyethylenpolyaminen,

insbesondere von DETA, ergibt, ohne daß dabei der Anfall von Piperazin wesentlich erhöht wird.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen durch Umsetzung von Monoethanolamin mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff an einem Hydrierkatalysator erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Aminierung ein Gemisch aus Monoethanolamin und einer aus dem Aminierungsprodukt durch Destillation isolierte Fraktion aus Ethylendiamin, Piperazin, Monoethanolamin und gegebenenfalls Wasser eingesetzt wird und der Piperazingehalt des eingesetzten Gemisches zwischen 2 und 25, vorzugsweise 6 - 14, Masse-% Piperazin beträgt.

Die im Gemisch mit MEA zur Aminierung eingesetzte Fraktion aus MEA, Piperazin und EDA und gegebenenfalls Wasser wird in an sich bekannter Weise durch Destillation abgetrennt, wobei unter Umständen EDA und Wasser als Vorlauf gewonnen werden können, so daß die Konzentrationen der einzelnen Komponenten dieser Fraktion über einen weiten Bereich einstellbar sind. So werden beispielsweise aus dem Aminierungsprodukt Fraktionen mit 50 - 70 Masse-% MEA, 4 - 30 Masse-% Piperazin, 0,5 - 15 Masse-% EDA und 0 - 15 Masse-% Wasser isoliert und vorzugsweise im Verhältnis von 1 : 5 bis 3 : 1 mit frischem MEA gemischt, um in die Aminierung eingesetzt zu werden.

Das in die Aminierung eingesetzte Gemisch enthält dann 50 - 90 Masse-% MEA, 2 - 25 Masse-% Piperazin, 0,3 - 12 Masse-% EDA und 0 - 13 Masse-% Wasser, vorzugsweise 70 - 90 Masse-% MEA, 6 - 14 Masse-% Piperazin, 1 - 5 Masse-% EDA und 3 - 8 Masse-% H_2O .

Bei Piperazingehalten von > 20 Masse-% müssen die solche Produkte führenden Leitungen und Behälter beheizt werden, um Ausscheidungen von kristallinem Piperazin zu vermeiden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch möglich, die aus dem Aminierungsprodukt abgetrennte und MEA, Piperazin, EDA und gegebenenfalls Wasser enthaltende Fraktion ohne den Zusatz von frischem MEA als Einsatzprodukt für die Aminierung zu verwenden.

Die Aminierung wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im Temperaturbereich von 433 bis 493 K, vorzugsweise bei 443 bis 468 K kontinuierlich an einem Festbettkatalysator in der Sumpf- oder Rieselfase durchgeführt. Der notwendige Ammoniaküberschuß, bezogen auf das im Einsatzprodukt enthaltene MEA beträgt 2 - 9, vorzugsweise 4 - 7 Mol.

Die erforderliche Wasserstoffmenge ist gering, sie beträgt für die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens 0,2 - 5, vorzugsweise 0,4 - 10 Mol H_2 /Mol MEA.

Für das erfindungsgemäße Verfahren muß der Druck so hoch sein, daß bei der angewandten Temperatur eine flüssige Phase aufrechterhalten bleibt. Daher wird vorzugsweise ein Druck von 10 - 20 MPa angewendet.

Als Katalysatoren werden die üblichen Hydrierkatalysatoren mit den hydrieraktiven Elementen Ni und/oder Co, auch im Gemisch mit anderen hydrieraktiven Bestandteilen, beispielsweise Cu und Cr_2O_3 sowie weiteren Zusätzen zur Verbesserung der Selektivität, verwendet. Die Katalysatoren können die hydrieraktiven Bestandteile auch auf Trägern angeordnet enthalten. Die Belastung der Katalysatoren kann, entsprechend dem gewünschten Umsatz und der angewandten Temperatur zwischen 0,5 und 4 v/vh, vorzugsweise 0,8 bis 2,0 v/vh, bezogen auf Volumenteile MEA, eingestellt werden.

Aus dem Aminierungsprodukt werden nach Abtrennung von der EDA, Piperazin, MBA und gegebenenfalls Wasser enthaltenden Fraktion sowie unter Umständen eines aus Wasser und EDA bestehenden Vorlaufs die gewünschten Polyamine, also insbesondere DETA und TETA, auf bekannte Weise durch fraktionierte Destillation gewonnen. Bei Überschreiten der entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren gewünschten Piperazinkonzentration in dem zur Aminierung eingesetzten Produktgemisch wird ein Teil der EDA, Piperazin, MBA und gegebenenfalls Wasser enthaltenden Fraktion ausgekreist.

Ausführungsbeispiele 1 - 5:

Die Aminierungsreaktion wurde kontinuierlich in einem senkrecht angeordneten Hochdruckreaktionsrohr mit einem Durchmesser von 28 mm und einer Länge von 1 500 mm durchgeführt. Die Reaktionspartner wurden über einen mit Dampf beheizten Vorheizer entweder von unten (Sumpffphase) oder von oben (Rieselphase) im Gleichstrom eingebracht. In dem Reaktionsrohr waren 200 ml des Katalysators (20 % CoO, 5 % NiO und 4 % CuO auf Al_2O_3 -Strängen) angeordnet, der Rest des Volumens des Reaktionsrohres war nach oben und unten gleichmäßig mit Porzellankörpern von 2 bis 3 mm Durchmesser gefüllt. Das Reaktionsrohr wurde über einen Ölkreislauf beheizt bzw., falls erforderlich, damit die Reaktionswärme abgeführt. Die Temperaturmessung in dem Reaktionsrohr erfolgte mit in einer zentral angeordneten Hülse gleichmäßig über die Reaktorrohrlänge verteilte 3 Thermoelemente. Maßgebend für die Reaktionsführung war die in der Mitte der Kontaktzone gemessene Temperatur.

Die Einsatzprodukte wurden im Vorheizer gemeinsam auf eine Temperatur gebracht, die max. 20 Grad unter der der Katalysatorschicht lag.

Die Dosierung von dem EDA, Piperazin, MEA und Wasser enthaltenden Einsatzprodukt für die Aminierung sowie des flüssigen Ammoniaks erfolgte entsprechend der Katalysatorbelastung und dem NH_3 /MEA-Verhältnis über Einspritzpumpen, die Zufuhr des Wasserstoffs wurde über ein Ventil geregelt, wobei das geforderte H_2 /MEA-Verhältnis über die Menge und den H_2 -Gehalt des Entspannungsgases eingestellt wurde.

Das Aminierungsprodukt wurde durch eine Druckdestillation vom überschüssigen Ammoniak befreit und das dabei anfallende flüssige Ammoniak wurde in die Synthese zurückgeführt.

Die Zusammensetzung des Aminierungsproduktes wurde durch gaschromatographische Analyse ermittelt, die Angaben beziehen sich auf die wasser- und ammoniakhaltigen Produkte nach der Druckdestillation (NH_3 -Gehalt: 2 - 3 Masse-%).

Die bei den einzelnen Beispielen angewandten Reaktionsbedingungen und erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Beispiel	1	2	3	4	5
Einsatzprodukt zur Aminierung (Masse-%)					
MEA	88,0	76,0	76,0	90,5	76,0
DEDA	4,8	13,8	8,0	4,3	13,8
EDA	1,3	3,6	7,6	1,0	3,6
H ₂ O	4,9	6,2	8,2	3,5	6,2
Reaktionsbedingungen					
Temperatur ¹⁾ in K	463	458	473	463	448
Druck in MPa	18	15	20	20	12
Belastung ²⁾ in v/vh	0,7	0,8	1,35	1,25	0,75
Arbeitsweise ³⁾	B	B	B	A	A
Verhältnis der Einsatzprodukte					
NH ₃ /MEA in Mol	7,62	5,68	6,84	5,20	4,80
H ₂ /MEA in Mol	1,46	0,80	0,80	0,60	0,60
Aminierungsprodukt (Masse-%)					
EDA	20,0	17,4	17,1	22,8	22,9
DETA	11,5	9,0	12,3	9,5	6,5
TETA	4,9	3,1	6,2	5,1	2,8
DEDA	19,0	22,8	21,8	14,2	23,3
AMP ⁴⁾	0,9	1,2	3,0	2,1	1,5
HEEDA ⁵⁾	1,0	2,1	1,4	2,7	3,8
Umsatz MEA-% Selektivität ⁶⁾ in Mol-%	78,4	68,7	84,5	74,8	59,4
DETA	22,4	22,1	24,8	18,3	15,6
TETA	9,7	8,2	13,4	10,4	7,2
EDA	30,2	29,8	17,2	35,9	38,9
DEDA	32,7	29,5	35,0	23,8	24,2

- 1) Ermittelt in der Katalysatormitte
- 2) bezogen auf MEA
- 3) A-Rieselphase
B-Sumpfphase
- 4) N-(β -Aminoethyl-)piperazin
- 5) N-(β -Hydroxy-)ethylendiamin
- 6) bezogen auf umgesetztes MEA
- 7) Piperazin

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen durch Umsetzung von Monoethanolamin mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff an einem Hydrierkatalysator, gekennzeichnet dadurch, daß zur Aminierung ein Gemisch aus Monoethanolamin und einer aus dem Aminierungsprodukt durch Destillation isolierten Fraktion aus Ethylendiamin, Piperazin, Monoethanolamin und gegebenenfalls Wasser eingesetzt wird und der Piperazingehalt des eingesetzten Gemisches zwischen 2 und 25, vorzugsweise 6 bis 14, Masse-% Piperazin beträgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das zur Aminierung eingesetzte Gemisch 50 bis 90 Masse-% Monoethanolamin, 2 bis 25 Masse-% Piperazin, 0,3 bis 12 Masse-% Ethylendiamin und 0 bis 13 Masse-% Wasser, vorzugsweise 70 bis 90 Masse-% Monoethanolamin, 6 bis 14 Masse-% Piperazin, 1 bis 5 Masse-% Ethylendiamin sowie 3 bis 8 Masse-% Wasser enthält.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Aminierung kontinuierlich bei Temperaturen zwischen 433 und 493 K, vorzugsweise 443 bis 468 K durchgeführt wird.

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1583 93

Int.Cl.³

3(51)

C 07 C 87/14

C 07 C 85/02

C 07 C 87/20

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C/ 2294 745	(22)	24.04.81	(44)	12.01.83
------	---------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA 3; DD;
 (72) VOIGT, DIETRICH, DR. DIPL.-CHEM.; HAACK, HORST, DR. DIPL.-CHEM.;
 STOSS, WERNER, DR. DIPL.-CHEM.; BARTOSCH, IMRICH, DIPL.-ING.; DD;
 WERNER, WILFRIED; DD;
 (73) siehe (72)
 (74) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", FOIP, 4220 LEUNA 3

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHYLENPOLYAMINEN

(57) Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen durch Umsetzung von Monoethanolamin in Gegenwart von Piperazin, Ethylendiamin und gegebenenfalls Wasser mit Ammoniak an einem Hydrierkatalysator im Temperaturbereich von 433 bis 493 K bei 12 bis 20 MPa. Bei Monoethanolumsätzen zwischen 60 und 80 % werden Ausbeuten an Diethylentriamin und Triethylentetramin erreicht, die höher liegen als die Ausbeute an Ethylendiamin.